

11046 U.S. PTO
09/871030

BREVET D'INVENTION

#5

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 JUIL. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30





Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI </div> <div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; font-size: 0.8em;">Réservé à l'INPI</div> <div style="text-align: center;"> 31 MAI 2000 75 INPI PARIS 0006988 31 MAI 2000 </div> </div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-top: 5px;"> Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> H24832/0024/MLR </div>		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE </div> <div> CABINET BEAU DE LOMENIE 158, rue de l'Université 75340 PARIS CEDEX 07 </div> </div> </div>
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		
2 NATURE DE LA DEMANDE	Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Monomères monofonctionnels, compositions polymérisables les renfermant, résines et articles ophtalmiques obtenus à partir de ceux-ci".		
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR	<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale	CORNING S.A.	
Prénoms		
Forme juridique	SOCIETE ANONYME	
N° SIREN	
Code APE-NAF	
Adresse	7 Bis avenue de Valvins	
Rue		
Code postal et ville	77920 SAMOIS SUR SEINE	
Pays	FRANCE	
Nationalité	FRANCAISE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 31 MAI 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0006988		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		H24832/0024/MLR		
6 MANDATAIRE				
Nom				
Prénom				
Cabinet ou Société CABINET BEAU DE LOMENIE				
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	158 rue de l'Université		
	Code postal et ville	75340	PARIS CEDEX 07	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		00.44.18.89.00		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		00.44.18.04.23		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (MARTINE LE ROUX) Conseil en Propriété Industrielle B.I. - N° 94-0309 Cabinet BEAU de LOMENIE		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI H. ADAO		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DEPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75300 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° . 1. / . 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

GB 113 W / 250399

Vos références pour ce dossier (facultatif)		H24832/0024/MLR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		000 6988	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
<p>"Monomères monofonctionnels, compositions polymérisables les renfermant, résines et articles ophtalmiques obtenus à partir de ceux-ci".</p>			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
<p>CORNING S.A.</p> <p>"SOCIETE ANONYME".</p>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		HENRY	
Prénoms		David	
Adresse	Rue	2, rue de la Grange des Noyers	
	Code postal et ville	91150	Morigny-Champigny FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LECRIVAIN	
Prénoms		Cécile	
Adresse	Rue	73, rue Pasteur	
	Code postal et ville	94120	Fontenay-sous-Bois FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<p>PARIS LE 31 MAI 2000 CABINET BEAU DE LOMENIE</p> <p>LE ROUX Martine CPI N° 94-0309</p>	
<p>Martine LE ROUX Conseil en Propriété Industrielle B.I. N° 94-0309 Cabinet BEAU de LOMENIE</p>			

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
10;25				20/06/2000	29 JUIN 2000 - R S D

La présente invention a pour objet :

- des monomères monofonctionnels originaux, copolymérisables par voie radicalaire ;
- des compositions polymérisables par voie radicalaire, renfermant au moins un monomère original de ce type avec au moins un monomère d'un autre type ;
- les résines susceptibles d'être obtenues par copolymérisation radicalaire desdites compositions ; résines pouvant être ou non photochromiques ;
- des articles, notamment ophtalmiques, constitués en tout ou en partie, de telles résines.

La réalisation d'une lentille ophtalmique plastique est un exercice difficile dans la mesure où l'on exige que la structure de ladite lentille soit exempte de contraintes optiques et présente bien évidemment des propriétés mécaniques satisfaisantes. Pour atteindre ce résultat, il convient de maîtriser parfaitement les réactions de copolymérisation mises en jeu lors de l'élaboration de ladite lentille. Il faut, en tout état de cause, éviter d'atteindre trop rapidement le point de gel du système réactionnel, car, dans l'hypothèse de "suréti-culations locales", il apparaît inexorablement des cordes ou autres défauts optiques. Ce problème est un réel problème dans la mesure où les monomères de base connus à ce jour sont généralement des monomères difonctionnels symétriques ...

Par ailleurs, dans le cadre de la réalisation de lentilles ophtalmiques photochromiques, soit par polymérisation radicalaire de compositions renfermant au moins un colorant photochrome, soit par diffusion ultérieure de tels colorants dans des matrices polymérisées, il convient que la structure desdites lentilles présente, outre les qualités optiques rappelées ci-dessus, une aptitude prononcée à favoriser l'expression des propriétés photochromiques desdits colorants photochromes qui interviennent ; ceci sans altération notable de ses propriétés mécaniques.

L'obtention d'un compromis acceptable - propriétés optiques, voire photochromiques/ propriétés mécaniques - n'est pas chose aisée.

A ce jour, la Demanderesse et ses concurrentes travaillent encore à l'amélioration de ce compromis.

Des matériaux organiques transparents photochromiques qui présentent de bonnes propriétés photochromiques ont été décrits dans le brevet US-A-

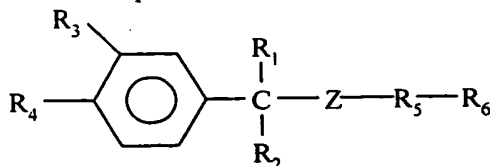
5 973 039. Ils sont à base d'un homopolymère du diméthacrylate tétraéthoxylé de bisphénol A et renferment des colorants photochromiques adéquats. La polymérisation est mise en oeuvre en présence d'un initiateur de polymérisation radicalaire adéquat. La qualité optique de ces matériaux se révèle toutefois

insuffisante pour des applications ophtalmiques.
On a proposé, dans le brevet US-A-5,349,035, pour minimiser voire éviter les contraintes optiques, d'associer à un monomère de type diméthacrylate (et notamment à celui évoqué ci-dessus), au moins un autre monomère, notamment du styrène et de mettre en oeuvre la copolymérisation en présence
10 d'une quantité efficace d'un agent de transfert de chaîne. La matrice obtenue ne convient cependant plus pour exprimer les propriétés photochromiques de colorants photochromes. Ladite matrice présente notamment une cinétique d'éclaircissement beaucoup trop lente.

Il a par ailleurs été décrit dans la demande WO-A-98 50443 des
15 matériaux organiques, photochromiques ou non, améliorés, à base d'au moins deux types de monomères difonctionnels différents.

La Demanderesse propose présentement un nouveau monomère monofonctionnel (styrénique), qui intervient avantageusement à titre de comonomère dans des compositions polymérisables par voie radicalaire. Ledit
20 nouveau monomère, avec des partenaires adéquats, est susceptible d'améliorer la copolymérisation en cause et de conférer de la souplesse au copolymère résultant de ladite copolymérisation. Des copolymères de ce type constituent un nouveau matériau très intéressant, qui présente des propriétés optiques et éventuellement photochromiques améliorées.

25 Selon son premier objet, la présente invention concerne donc de nouveaux monomères monofonctionnels, copolymérisables par voie radicalaire. Lesdits nouveaux monomères répondent à la formule (I) ci-après :

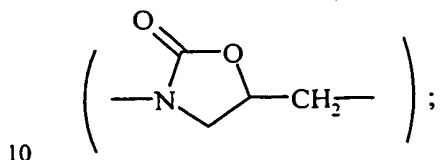


dans laquelle :

30 - R₁ et R₂, identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4

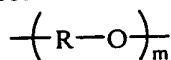
atomes de carbone ; et correspondent de façon particulièrement avantageuse à un groupe méthyle ;

- R_3 et R_4 , différents, sont indépendamment l'un l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone, et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- Z représente une fonction carbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), une fonction thiocarbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$), une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}_7$, avec R_7 qui représente l'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone) ou une fonction oxazolidone



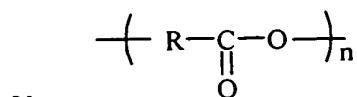
- R_5 est choisi dans le groupe comprenant :

+ les radicaux alkylène oxyde et les chaînes polyalkylène oxyde de formule :



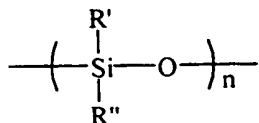
- 15 dans laquelle les R , identiques ou différents lorsque $m \geq 2$, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, qui comportent de 2 à 5 atomes de carbone et m est un nombre entier, tel que le nombre total d'atomes de carbone desdits radicaux alkylène oxyde et chaînes polyalkylène oxyde soit compris entre 2 et 112 ;

+ les radicaux ester et les chaînes polyester de formule



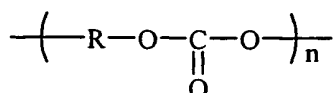
dans laquelle les R , identiques ou différents lorsque $n \geq 2$, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiées, qui comportent de 2 à 5 atomes de carbones et n est un nombre entier, tel que le nombre total d'atomes de carbone desdits radicaux ester et chaînes polyester soit compris entre 2 et 168 ;

- 25 + les radicaux siloxanes et les chaînes polysiloxanes de formule



dans laquelle les R' et les R'', indépendamment, identiques ou différents lorsque $n \geq 2$, sont des radicaux alkyles qui comportent 1 ou 2 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 1 et 18 ;

+ les radicaux carbonate et chaînes polycarbonate de formule



5

dans laquelle les R, identiques ou différents lorsque $n \geq 2$, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, qui comportent de 1 à 5 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 1 et 21 ;

- R₆ est un radical alkyle ou un radical aryle.

10

R₃ ou R₄, radical alcényle, avantageusement isopropényle, constitue le groupe fonctionnel des monomères (monofonctionnels) de l'invention. On a avantageusement, dans la formule (I), R₃ qui représente un radical isopropényle (tandis que R₄ représente l'hydrogène).

R₅ constitue le groupe, apte à conférer de la souplesse au copolymère final, desdits monomères de l'invention. R₆ est le groupe terminal de la chaîne. La nature dudit groupe terminal n'est pas déterminante. Il s'agit avantageusement d'un groupe alkyle, linéaire, cyclique ou ramifié, qui comporte de 1 à 9 atomes de carbone (de préférence de 1 à 4 atomes de carbones) ou d'un groupe aryle choisi parmi les groupes phényle et naphthyle, éventuellement substitués. On a
15
20
avantageusement, dans la formule (I), R₅ qui représente un radical alkylène oxyde ou une chaîne polyalkylène oxyde. De façon particulièrement préférée, R₅ est choisi parmi :

- le radical éthylène oxyde,
- une chaîne polyéthylène oxyde,
- 25 le radical propylène oxyde,
- une chaîne polypropylène oxyde,
- le radical tétraméthylène oxyde,
- une chaîne polytétraméthylène oxyde.

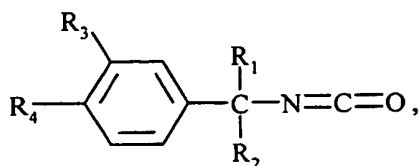
On a bien évidemment compris que l'on parle, pour R₅, de radical,
30 lorsque m ou n = 1, et de chaîne, lorsque m et n > 1.

Les monomères de l'invention peuvent être obtenus, sans difficulté particulière, par condensation d'un composé insaturé porteur d'une fonction isocyanate tel que le 3-isopropényl- α , α -diméthylbenzylisocyanate (notamment

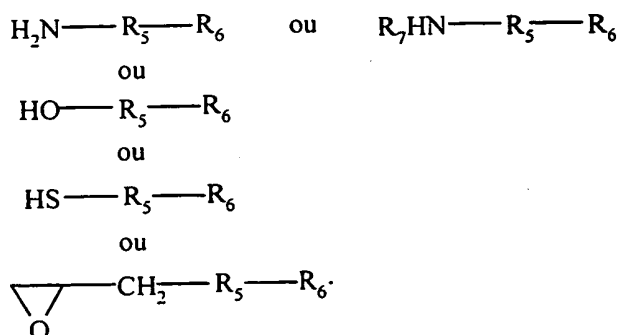
commercialisé sous le référence m-TMI® par la société CYTEC) et d'un composé porteur d'une fonction amine, hydroxyle, thiol, ou epoxy et qui renferme un groupe flexible (R₅). Les réactifs en cause sont :

- d'une part :

5



- d'autre part :



10

Selon son deuxième objet, la présente invention concerne de nouvelles compositions polymérisables radicalairement qui renferment au moins un monomère monofonctionnel tel que défini ci-dessus et au moins un monomère d'un autre type, copolymérisable avec le(s)dit(s) monomère(s) monofonctionnel(s).

Les monomères de l'invention sont en fait des comonomères de choix, susceptibles d'améliorer la copolymérisation en cause et de conférer la souplesse recherchée au copolymère résultant de ladite copolymérisation.

Les monomères de l'invention, au sein des compositions de l'invention, sont susceptibles de coexister avec tout autre type de monomères, des monomères mono- ou polyfonctionnels et notamment des mono- ou polyacrylates, mono- ou polyméthacrylates, mono- ou distyréniques, mono- ou diallyliques ...

20

Le choix de partenaires de copolymérisation se fait bien évidemment en fonction des propriétés recherchées pour le produit de copolymérisation final.

Pour élaborer des résines aux propriétés optiques et éventuellement photochromiques très intéressantes (propriétés conjuguées à des propriétés

mécaniques satisfaisantes), la Demanderesse préconise vivement de faire intervenir, comme partenaires de copolymérisation :

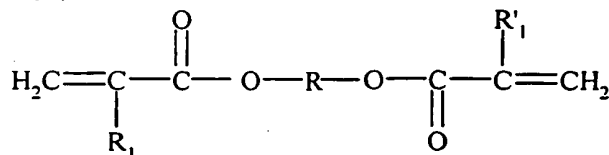
- au moins un monomère monofonctionnel, tel que défini ci-dessus ; et
- au moins un monomère difonctionnel choisi parmi les monomères de formules (II) et (III) précisées ci-après. Il s'agit en fait de monomères diacrylates, de monomères diméthacrylates, voire de monomères mixtes acrylate et méthacrylate (on se réfère aux valeurs de R_1 et R'_1 dans lesdites formules (II) et (III)).

De tels monomères difonctionnels à chaîne courte apporte à la résine finale de la rigidité.

- 10 Ces monomères difonctionnels ont déjà été décrits dans la demande WO-A-98 50443.

Ils répondent donc à l'une ou l'autre des formules (II) et (III) ci-après :

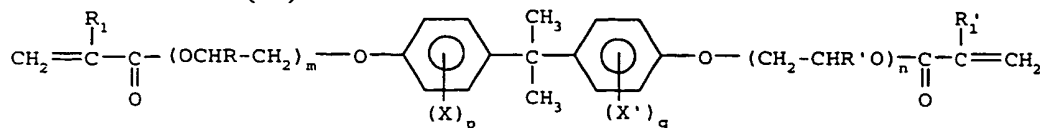
- formule (II) :



- 15 dans laquelle :

- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone, un radical éther de formule ($R'-O-R''$) dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, sont indépendamment un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone;

- formule (III) :



- 25 dans laquelle :

- R_1 , R'_1 , R et R' , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- m et n sont, indépendamment, des nombres entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;

- X et X', identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;
- p et q sont, indépendamment, des nombres entiers compris entre 0 et 4 inclus.

Lesdits monomères difonctionnels intervenant dans les compositions de l'invention peuvent ou non répondre tous à la même formule (II) ou (III) ... Ainsi les compositions polymérisables de l'invention sont elles susceptibles de renfermer :

- soit des monomères difonctionnels d'une même formule (II) ;
- soit des monomères difonctionnels d'une même formule (III);
- soit des mélanges (non mixtes) de monomères de formule (II) ou (III) différents ;
- soit des mélanges (mixtes) de monomères de formule(s) (II) et formule(s) (III).

Selon une variante préférée de l'invention, on utilise un ou des monomères difonctionnels de formule (III) symétriques.

On qualifie de symétriques, les monomères de formule (II) ou (III) dans lesquelles les groupes R_1 et R'_1 sont identiques, de même que les groupes R et R' ainsi que les substituants X et X' pour les composés de formule (III).

Lesdits monomères de formule (III) symétriques sont connus et disponibles dans le commerce ou aisément accessibles pour l'homme du métier. En effet, on peut noter que lesdits monomères ne présentant pas d'halogène sur les cycles aromatiques correspondent aux premiers monomères de formule (I) au sens du document WO-A-92 05209. Lesdits monomères de formule (III) présentant un(des) halogène(s) sur le(s) cycle(s) aromatique(s) sont facilement obtenus par l'homme du métier en utilisant des dérivés convenablement substitués sur le(s)dit(s) cycle(s) aromatique(s). Dans le cadre de l'invention, les monomères de formule (III), dans laquelle R et R', identiques, sont l'hydrogène ou un groupe méthyle, R_1 et R'_1 sont un groupe méthyle, m et n sont indépendamment égaux à 1 ou 2, et $p = q = 0$, sont préférés. Une variante particulièrement avantageuse correspond au monomère de formule (III) du type ci-dessus avec en outre $R = R' = H$ et $m = n = 2$. Ledit monomère est notamment commercialisé par la société AKZO NOBEL (NL) sous la dénomination commerciale DIACRYL 121.

La synthèse des monomères de formule (III) disymétriques ne posent pas de problèmes particuliers à l'homme du métier.

Les monomères de formule (II) sont également bien connus et résultent de la réaction classique d'un diol aliphatique ou d'un alkylène glycol à chaîne

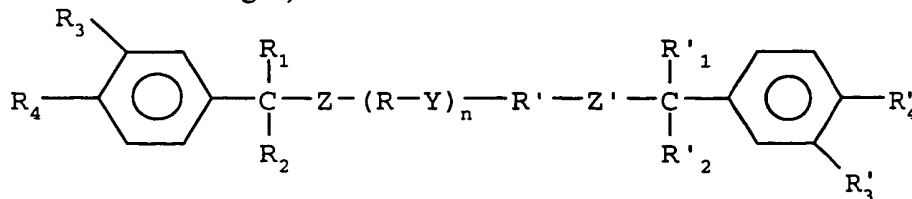
courte (avec un maximum de 8 atomes de carbone dans ladite chaîne) avec au moins un type de dérivé (méth)acrylique selon que l'on souhaite obtenir des monomères de formule (II) symétriques ou dissymétriques à leurs extrémités.

A partir de mélanges de monomères de formules :

- 5 - (I)/(II)
- (I)/(III)
- (I)/(II)/(III),

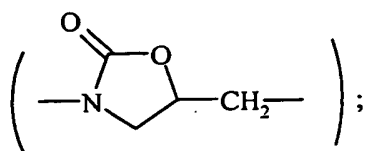
la Demanderesse a obtenu des résines aux propriétés optiques intéressantes et notamment des résines photochromiques, très performantes. Lesdites résines
10 photochromiques présentent une cinétique d'éclaircissement (de retour à l'état non assombri) particulièrement rapide.

Il n'est pas exclu que les compositions de l'invention renferment un autre partenaire de copolymérisation apte à conférer de la souplesse au copolymère final, et notamment au moins un monomère difonctionnel de formule (IV) (dit
15 monomère à chaîne longue) :

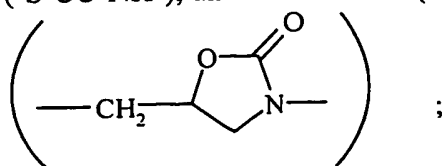


dans laquelle :

- R_1 , R'_1 , R_2 et R'_2 , identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à
20 4 atomes de carbone ; et correspondent de façon particulièrement avantageuse à un groupe méthyle ;
- R_3 et R_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone, et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- 25 - R'_3 et R'_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone, et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ; avec avantageusement $R_3 = R'_3$ et $R_4 = R'_4$;
- Z représente une fonction carbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), une fonction thiocarbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$), une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) ou une fonction oxazolidone
30



- Z', indépendamment de Z et de façon avantageuse respectivement par rapport à Z, représente une fonction carbamate (-O-CO-NH-), une fonction thiocarbamate (-S-CO-NH-), une fonction urée (-NH-CO-NH-) ou une fonction oxazolidone



5

- R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;

- R, identique ou différent quand $n \geq 2$, est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;

10

- Y, identique ou différent quand $n \geq 2$, est l'oxygène ou le soufre ;

- n est un nombre entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit au moins égal à 18 et d'une façon avantageuse soit compris entre 18 et 112 inclus.

15

Ce type de monomère difonctionnel à chaîne longue, de formule (IV), correspond aux monomères difonctionnels de type (b), de formule (B), (B') et (B'') du document WO-A-98 50443. Pour plus de précision à son propos, on se référera à l'enseignement dudit document WO-A-98 50443.

20

Les compositions polymérisables de l'invention sont donc susceptibles de renfermer, à titre de monomères aptes à conférer de la souplesse, outre les monomères monofonctionnels de l'invention de formule (I), des monomères difonctionnels répondant à ladite formule (IV).

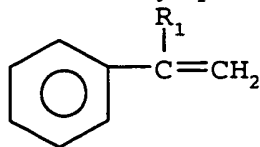
25

En tout état de cause, lesdites compositions polymérisables de l'invention renferment avantageusement, outre lesdits monomères monofonctionnels de l'invention de formule (I), au moins un autre monomère copolymérisable susceptible de conférer de la rigidité à la résine résultant de la copolymérisation ; ledit autre monomère étant avantageusement choisi parmi ceux de formule (II) et (III).

L'homme du métier, au vu du résultat recherché, saura optimiser les proportions relatives des différents types de monomères en présence.

Les compositions polymérisables de l'invention et notamment celles qui renferment conjointement des monomères de formule (I) et de formule (II) et/ou (III) sont par ailleurs susceptibles de renfermer :

- au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :

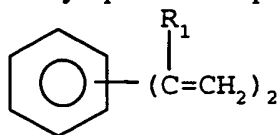


5

dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

- au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :

10

dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

- au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :



15 dans laquelle $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou phénoxy ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle éventuellement substitué ou un groupe polyoxyéthoxylé de formule $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{R}''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ;

et/ou

20

- du diallylphtalate,

et/ou

- au moins un monomère acrylique présentant au moins trois fonctions réactives, avantageusement choisi parmi :

- 25
- + le triacrylate de pentaérythritol,
 - + le tétraacrylate de pentaérythritol,
 - + le triacrylate de glycérol propoxylé,
 - + le triacrylate de triméthylolpropane,
 - + le triacrylate de polyuréthane,
 - + l'hexaacrylate de dipentaérythritol,

30

et consistant préférentiellement en le triacrylate de pentaérythritol.

Les monomères vinyliques de formule (C) - styrène et/ou méthylstyrène - interviennent avantageusement pour abaisser la viscosité du mélange de comonomères, pour diminuer la densité de réticulation du copolymère, pour ajuster l'indice de réfraction de celui-ci.

5 Les composés de formule (D) consistent en le divinylbenzène (DVB) et le di(isopropényl)benzène. L'intervention d'au moins un composé de formule (D) peut se révéler avantageuse en ce que notamment ledit composé tempère, de manière générale, les effets du(des) composé(s) de formule (C). On a mis
10 notamment en évidence l'action bénéfique d'un tel composé de formule (D) sur l'expression de propriétés photochromiques. En référence au divinylbenzène, dans la mesure où ce composé polymérisé présente un indice de réfraction relativement élevé ($n = 1,61$), son intervention est également bénéfique en ce qu'elle entraîne une augmentation de l'indice de réfraction des copolymères de l'invention.

La composition polymérisable de l'invention renferme aussi
15 avantageusement au moins un composé de formule (E). Il s'agit d'un monomère (méth)acrylique tel que défini précédemment. Il peut notamment s'agir du butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-éthylhexyl, benzyl ou phénoxyalkyl (méth)acrylate ou encore de l'éthyltriglycol(méth)acrylate. La présence de ce type de composé peut se révéler avantageuse, pour ajuster la viscosité du mélange de comonomères,
20 la densité de réticulation du copolymère, l'indice de réfraction dudit copolymère, pour le démoulage dudit copolymère et pour la mise en oeuvre de traitements de finition de ce dernier.

La composition polymérisable peut également renfermer du diallylphtalate qui permet notamment d'ajuster l'indice et/ou d'autres propriétés
25 optiques et mécaniques.

Enfin, la composition polymérisable de l'invention peut aussi avantageusement renfermer au moins un monomère acrylique qui présente au moins trois fonctions réactives (qui présente généralement 3, 4, 5 ou 6 fonctions réactives). Un tel monomère intervient à titre de monomère constitutif de la
30 matrice finale mais surtout à titre d'accélérateur de la copolymérisation. Il est avantageusement choisi parmi :

- + le triacrylate de pentaérythritol,
- + le tétraacrylate de pentaérythritol,
- + le triacrylate de glycérol propoxylé,

- + le triacrylate de triméthylolpropane,
- + le triacrylate de polyuréthane,
- + l'hexaacrylate de dipentaérythritol,

et consiste préférentiellement en le triacrylate de pentaérythritol.

- 5 Son intervention, en substitution, au moins partielle, d'un monomère acrylique difonctionnel ou en sus d'un mélange de monomères adéquat améliore la cinétique de polymérisation, sans induire de défaut dans le produit final.

- Généralement, on fait intervenir le(s)dit(s) monomère(s) acrylique(s) au moins trifonctionnel(s), accélérateur(s) de polymérisation, à raison de 2 à 10 %, 10 avantageusement de 4 à 6 %, en poids, par rapport au poids total du mélange de monomères à copolymériser.

- Comme précisé ci-dessus, l'intervention des composés de formule (C) et/ou (D) et/ou (E) et/ou du diallylphtalate et/ou d'au moins un monomère acrylique fonctionnalisé au moins trois fois n'est pas obligatoire. Elle se révèle 15 toutefois généralement avantageuse.

 Les compositions polymérisables de l'invention renferment généralement, en sus de tous les composés ci-dessus, une quantité efficace d'au moins un initiateur de polymérisation radicalaire.

- Ledit initiateur de polymérisation radicalaire ou catalyseur intervenant 20 doit être "inerte" vis-à-vis du(des) colorant(s) photochrome(s) éventuellement présent(s). Le catalyseur est généralement utilisé à raison de 0,01 à 1% en poids, de préférence de 0,05 à 0,5% en poids, par rapport au poids de monomères présents. Ledit initiateur est avantageusement choisi parmi les composés diazoïques. Ces composés sont familiers à l'homme du métier et commercialement 25 disponibles. Des exemples de tels composés diazoïques sont le 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN), le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile)(AMBN) et le 2,2'-azobis(2,4-diméthylpentanenitrile)(ADVN). En l'absence d'un tel catalyseur ou en présence d'une trop faible quantité de celui-ci, il devient nécessaire de mettre en oeuvre la copolymérisation à une température plus élevée 30 et ceci rend la réaction difficilement contrôlable ... En présence d'une trop forte quantité de catalyseur, un excès de radicaux libres peut être généré, cet excès de radicaux libres induisant une destruction du(des) colorant(s) photochromique(s) éventuellement présent(s) et une fatigue accélérée du matériau final. Dans cette

dernière hypothèse, la réaction mise en oeuvre peut aussi s'accélérer et devenir difficilement contrôlable.

Dans certains contextes, il peut se révéler avantageux, voire indispensable, de faire aussi intervenir, au sein des compositions polymérisables de l'invention, une quantité efficace (généralement moins de 5 % en poids, en principe de 0,01 à 2 % en poids, rapporté au poids de monomères présents) d'au moins un modificateur de polymérisation.

Il convient bien évidemment que ledit modificateur de polymérisation ne détruise pas le(s) colorant(s) photochrome(s) éventuellement présent(s) pendant la polymérisation et/ou n'induisse pas de son propre fait une décoloration du matériau. Ledit modificateur peut être un agent de transfert de chaîne non-halogéné tel qu'un alcane-thiol linéaire ou l'éther bis-mercapto-éthylique. Comme exemple d'alcane-thiol linéaire on peut citer, sans que cela soit limitatif, le dodécane-thiol. Il n'est pas exclu d'utiliser d'autres types d'agents de transfert de chaîne tels des alcane-thiols substitués par au moins un radical aryle ou alkyle ou des thiophénols. Tous ces composés sont familiers à l'homme du métier et commercialement disponibles.

Dans l'hypothèse où l'on souhaite conférer des propriétés photochromiques aux résines (copolymères) obtenues par copolymérisation des compositions polymérisables de l'invention, lesdites compositions sont susceptibles de renfermer une quantité efficace d'au moins un colorant photochrome ; le(s)dit(s) colorant(s) étant avantageusement choisi(s) dans le groupe des spiroxazines, des spiropyranes, des chromènes, des fulgides, des fulgimides et de leurs mélanges.

On rappelle incidemment ici qu'il n'est pas exclu de préparer des résines photochromiques en faisant intervenir de tels colorants photochromes, en aval de la copolymérisation. Lesdits colorants sont alors introduits par diffusion dans la résine.

De très nombreux colorants photochromiques du type ci-dessus sont décrits dans la littérature et disponibles dans le commerce.

Des colorants spiroxazines, utilisables dans le cadre de la présente invention ont notamment été décrits dans les brevets US-A-3 562 172, 4 634 767, 4 637 968, 4 720 547, 4 756 973, 4 785 097, 4 792 224, 4 816 584, 4 831 142, 4 909 963, 4 931 219, 4 936 995, 4 986 934, 5 114 621, 5 139 707, 5 233 038, 4 215 010, 4 342 668, 4 699 473, 4 851 530, 4 913 544, 5 171 636, 5 180 524,

5 166 345, dans les demandes EP-A- 0 508 219, 0 232 295 et 0 171 909 et dans la demande FR-A-2 738 248.

Des colorants chromènes, utilisables dans le cadre de la présente invention sont notamment décrits dans les brevets US-A-3 567 605, 4 889 413,
5 4 931 221, 4 980 089, 5 066 818, 5 106 998, 5 130 058, 5 200 116, 5 224 602,
5 238 981, 5 973 039 et la demande EP-A-0 562 915. Lesdits chromènes peuvent notamment consister en des naphtopyranes.

Des colorants spiropyranes, aussi utilisables dans le cadre de la présente invention, sont notamment décrits dans les ouvrages suivants :

10 • PHOTOCROMISM G. Brown, Editeur - Techniques of Chesmitry - Wiley Interscience - Vol. III - 1971 - Chapitre III - Pages 45-294 - R.C. Beterlson.

• PHOTOCROMISM - Molecules & Systems - Edité par H. Dürr - H. Bouas-Laurent - Elsevier 1990 - Chapitre 8 : Spiropyranes - Pages 314-455 - R. Gugliemetti.

15 Dans le cadre de l'invention, l'intervention des spiroxazines et/ou chromènes est largement préférée.

On a indiqué que les compositions de l'invention destinées à générer une résine photochromique renferment une quantité efficace d'au moins un colorant photochromique. Il est en effet fréquent, dans le cadre de la présente invention, de
20 faire intervenir une combinaison de colorants photochromiques, dans le but d'obtenir à l'état assombri, une teinte précise.

A titre indicatif et nullement limitatif, on indique ici que lesdits colorants photochromiques interviennent généralement dans les compositions à polymériser (et polymérisées) de l'invention à raison de 0,01 à 1 % en poids, avantageusement
25 à raison de 0,05 à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de monomères.

Lesdits colorants photochromiques peuvent tout à fait, eux aussi, renfermer dans leur formule chimique un groupe réactif polymérisable et/ou réticulable. Ils interviennent alors eux-aussi à titre de comonomères dans la composition à polymériser; et sont liés chimiquement, greffés à la matrice de
30 ladite composition polymérisée. D'une manière générale, les résines de l'invention, renferment leur(s) colorant(s) photochromique(s), libres ou liés à leur matrice.

Selon un autre de ses objets, l'invention concerne le copolymère (la résine) susceptible d'être obtenu(e) par copolymérisation radicalaire *per se* classique de la composition polymérisable de l'invention. Ladite résine peut être

ou non dotée de propriétés photochromiques. Lorsqu'au moins un colorant photochromique intervient en son sein pour lui conférer de telles propriétés photochromiques, il a été ajouté en amont de la copolymérisation dans la composition polymérisable ou en aval de ladite copolymérisation (introduction per se classique par diffusion dans la résine).

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué des articles, notamment ophtalmiques, photochromiques ou non photochromiques, constitués en totalité ou en partie d'une résine de l'invention. Des exemples non limitatifs de tels articles sont les lentilles correctrices ophtalmiques, les lentilles solaires, les vitrages pour véhicules ou pour bâtiments... Dans ces articles, le matériau, éventuellement photochromique, de l'invention peut constituer toute l'épaisseur de l'article (article massif) ou constituer seulement une pellicule ou couche stratifiée appliquée sur un support.

On se propose maintenant d'illustrer de façon nullement limitative l'invention.

Les exemples 1 à 4 décrivent la synthèse de différents monomères de l'invention (monomères monofonctionnels de formule (I)).

Les exemples 5 à 9 décrivent des compositions de résine photochromique contenant les monomères de l'invention et le procédé mis en oeuvre pour obtenir des lentilles photochromiques à partir desdites résines.

L'exemple comparatif 10 décrit une composition de résine contenant un monomère diméthacrylate (Diacryl 121) sans aucun comonomère.

L'exemple comparatif 11 décrit une composition de résine contenant un monomère diméthacrylate (Diacryl 121) avec un composé styrénique.

Le tableau 1 présente les temps de demi-assombrissement et de demi-éclaircissement ainsi que la qualité optique obtenue avec les produits des exemples et exemples comparatifs décrits.

Exemple 1 :

On charge 0,4 mole d'éther monométhylque de polyéthylèneglycol $M_n=350$ ($m = 7$) de ALDRICH et 0,06 g de dibutyldilaurate d'étain, comme catalyseur, dans un récipient en verre équipé d'une ampoule d'addition, d'un agitateur et d'une purge d'azote.

On chauffe le mélange à 50°C sous agitation et barbotage d'azote.

Puis on ajoute 0,4 mole de m-TMI[®] (3-isopropényl- α , α -diméthylbenzylisocyanate) de CYTEC en 45 mn en utilisant l'ampoule d'addition (rapport OH/NCO=1).

5 Après l'addition dudit m-TMI[®], on chauffe le mélange à 60°C pendant 1 h pour achever la réaction.

Le monomère uréthane de l'invention ainsi obtenu est alors refroidi à la température ambiante et stocké sans autre purification.

Ledit monomère se présente sous la forme d'un liquide transparent incolore ayant une viscosité de 0,35 Pa.s à 20°C.

10

Exemple 2 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 1, à ceci près qu'on a remplacé les 0,4 mole d'éther monométhylrique de polyéthylèneglycol 350 par 0,4 mole d'éther monométhylrique de triéthylèneglycol ($M_w = 164$; $m = 3$) de
15 ALDRICH.

Le monomère obtenu est un liquide transparent incolore ayant une viscosité de 0,37 Pa.s à 20°C.

Exemple 3 :

20 On a répété la même démarche qu'à l'exemple 1, à ceci près qu'on a remplacé les 0,4 mole d'éther monométhylrique de polyéthylèneglycol 350 par 0,4 mole d'éther monométhylrique de diéthylèneglycol ($M_w = 120,15$; $m = 2$).

Le monomère obtenu est un liquide transparent incolore ayant une viscosité d'environ 0,46 Pa.s à 20°C.

25

Exemple 4 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 1, à ceci près qu'on a remplacé les 0,4 mole d'éther monométhylrique de polyéthylèneglycol 350 par 0,4 mole d'éther monométhylrique d'éthylèneglycol ($M_w = 76,1$; $m = 1$).

30 Le monomère obtenu est un liquide transparent incolore ayant une viscosité d'environ 0,29 Pa.s à 20°C.

Exemple 5 :

On mélange 20 g du monomère de l'exemple 1, 80 g de DIACRYL 121 (diméthacrylate tétraéthoxylé de bisphénol A) de AKZO, 0,5 g de 1-dodécylmercaptan (NDM) utilisé comme agent de transfert de chaîne, 0,26 g de
 5 2,2'-azobis(2,4-diméthylpentanenitrile)(ADV N) utilisé comme amorceur thermique, 0,05 g de CR49 en tant que colorant photochromique de (CR49 = 2-(p-diméthylamino-phényl)-2-(p-méthoxyphényl)-5-méthyl-7,9-diméthoxy-[2H] naphtho[1,2-b]pyranne, composé décrit dans FR-A-2 751 648) et 0,009 g de IRGACURE 819 (oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine) comme
 10 photoamorceur. On maintient le mélange à 25°C en l'agitant jusqu'à dissolution totale des composés.

On verse le mélange ainsi obtenu dans des dispositifs type moules à lentilles constitués d'un moule et d'un contre-moule en verre ayant un bord incurvé d'environ 87 mm et un joint en PVC de 11 mm d'épaisseur.

15 On expose les dispositifs ainsi préparés à la lumière de tubes fluorescents (Brillant 840 de MAZDA) sans filtre UV, comme décrit dans la demande de brevet FR-A-2 783 829.

Après gélification de la résine, on place les dispositifs dans un four et on les soumet au cycle suivant : élévation de 25 à 50°C en 5 h, puis de 50 à 95°C en
 20 3 h et finalement plateau de 2 h à 95°C.

Après un refroidissement suffisant, les échantillons sont démoulés.

Exemple 6 :

On mélange 20 g du monomère de l'exemple 1, 80 g de DIACRYL 121
 25 de AKZO, 0,9 g de NDM, 0,20 g de 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile) (AMBN), 0,05 g de CR49. On maintient le mélange à 25°C en l'agitant jusqu'à dissolution totale des composés.

On verse le mélange ainsi obtenu dans des moules à lentilles constitués d'un moule et d'un contre-moule en verre ayant un bord incurvé d'environ 87 mm
 30 et un joint en PVC de 11 mm d'épaisseur.

On polymérise le mélange dans les moules à lentilles pendant 16 h à 53°C, puis pendant 2 h à 90°C.

Après un refroidissement suffisant, les échantillons sont démoulés.

Exemple 7 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 5, à ceci près qu'on a remplacé les 20 g du monomère de l'exemple 1 par 20 g du monomère de l'exemple 2.

5

Exemple 8 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 5, à ceci près qu'on a remplacé les 20 g du monomère de l'exemple 1 par 20 g du monomère de l'exemple 3.

10

Exemple 9 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 5, à ceci près qu'on a remplacé les 20 g du monomère de l'exemple 1 par 20 g du monomère de l'exemple 4.

15

Exemple comparatif 10 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 5, à ceci près qu'on a utilisé le Diacryl 121 seul, sans autres comonomères.

20

Exemple comparatif 11 :

On a répété la même démarche qu'à l'exemple 5, à ceci près qu'on a remplacé les 20 g du monomère de l'exemple 1 par 20 g de styrène.

25

La qualité optique est évaluée par inspection visuelle.

Les lentilles exemptes de tout défaut sont marquées d'un "+".

Les lentilles ayant quelques défauts, tels que lignes de convection ou parties non homogènes sont marquées d'un "-".

30

Les propriétés photochromiques sont évaluées en soumettant une lentille de 2 mm d'épaisseur, obtenue par usinage et polissage, à une lumière UV (lampe au xénon) à la température ambiante jusqu'à ce que la coloration de la lentille atteigne l'équilibre. La cinétique de coloration est enregistrée. La lumière UV est coupée et on enregistre alors la cinétique d'éclaircissement par mesure de la transmission à 580 nm (λ max de la forme colorée de la molécule

photochromique) en fonction du temps en utilisant un spectrophotomètre HP 8452 de HEWLETT PACKARD à 25°C.

Puis on détermine les temps de demi-assombrissement et les temps de demi-éclaircissement, notés respectivement $t_{1/2}$ assombrissement et $t_{1/2}$ éclaircissement. Ces paramètres sont familiers à l'homme du métier. Leur détermination est basée sur la mesure des densités optiques de la lentille :

- densité optique avant exposition : DO_0 , et
- densité optique, à l'issue de l'exposition : DO_∞ .

Le temps de demi-assombrissement caractérise la cinétique de coloration. Il s'agit du temps nécessaire à l'obtention d'un assombrissement moitié de l'assombrissement maximal, du temps nécessaire à l'obtention d'une densité optique égale à $\frac{DO_\infty - DO_0}{2}$.

Le temps de demi-éclaircissement caractérise la cinétique de retour à l'état initial (clair). A l'issue de l'exposition, on coupe ladite exposition et on mesure le temps nécessaire à un retour de la densité optique à la valeur $\frac{DO_\infty - DO_0}{2}$.

Le tableau 1 présente lesdits temps de demi-assombrissement et demi-éclaircissement et la qualité optique obtenus avec les produits des exemples et exemples comparatifs décrits.

La dureté shore D des matériaux obtenus est également indiquée.

TABLEAU 1

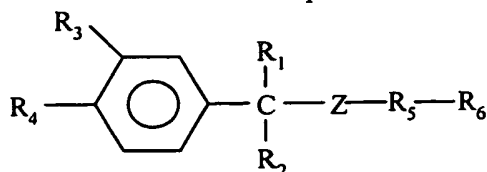
	$t_{1/2}$ assombrissement (s)	$t_{1/2}$ éclaircissement (s)	Qualité optique	Dureté Shore D
Exemple comparatif 10	24	64	-	88
11	112	800	+	89
Exemple 5	20	40	+	85
6	22	41	+	85
7	36	104	+	86
8	28	64	+	87
9	40	80	+	87

Les exemples ci-dessus montrent que toutes les compositions de résine de l'invention donnent des lentilles ayant une bonne qualité optique, par comparaison à celle de l'exemple comparatif 10.

- 5 De surcroît, quel que soit la chaîne de polyalkylène oxyde ou le radical alkylène oxyde utilisé pour la synthèse du monomère, on observe, avec tous les verres fabriqués avec la composition de l'invention, une cinétique d'assombrissement et d'éclaircissement plus rapide que celle mesurée avec le matériau obtenu avec le monomère styrénique de l'art antérieur (exemple comparatif 11).

Revendications

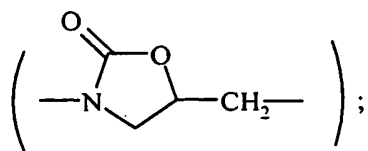
1. Monomère monofonctionnel répondant à la formule (I) ci-après :



5

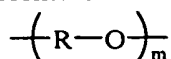
dans laquelle :

- R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et correspondent de façon particulièrement avantageuse à un
- 10 groupe méthyle ;
- R_3 et R_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone, et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- Z représente une fonction carbamate ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$), une fonction thiocarbamate
- 15 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$), une fonction urée ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}_7$, avec R_7 qui représente l'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique qui comporte de 1 à
- 6 atomes de carbone) ou une fonction oxazolidone



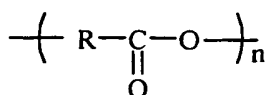
- R_5 est choisi dans le groupe comprenant :

- 20 + les radicaux alkylène oxyde et les chaînes polyalkylène oxyde de formule :



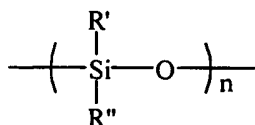
- dans laquelle les R , identiques ou différents lorsque $m \geq 2$, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, qui comportent de 2 à 5 atomes de carbone et m est
- 25 un nombre entier, tel que le nombre total d'atomes de carbone desdits radicaux alkylène oxyde et chaînes polyalkylène oxyde soit compris entre 2 et 112 ;

+ les radicaux ester et les chaînes polyester de formule



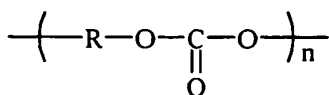
dans laquelle les R, identiques ou différents lorsque $n \geq 2$, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiées, qui comportent de 2 à 5 atomes de carbone et n est un nombre entier, tel que le nombre total d'atomes de carbone desdits radicaux ester et chaînes polyester soit compris entre 2 et 168 ;

+ les radicaux siloxanes et les chaînes polysiloxanes de formule



dans laquelle les R' et les R'', indépendamment, identiques ou différents lorsque $n \geq 2$, sont des radicaux alkyles qui comportent 1 ou 2 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 1 et 18 ;

+ les radicaux carbonate et chaînes polycarbonate de formule



dans laquelle les R, identiques ou différents lorsque $n \geq 2$, sont des radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, qui comportent de 1 à 5 atomes de carbone et n est un nombre entier compris entre 1 et 21 ;

- R₆ est un radical alkyle ou un radical aryle.

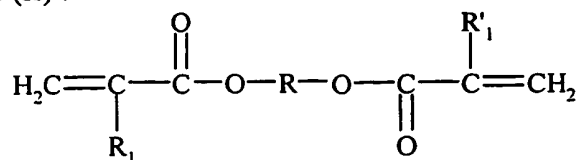
2. Monomère selon la revendication 1, de formule (I) dans laquelle R₃ est un radical isopropényle.

3. Monomère selon l'une des revendications 1 ou 2, de formule (I) dans laquelle R₃ représente un radical alkylène oxyde ou une chaîne polyalkylène oxyde.

4. Composition polymérisable par voie radicalaire caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un monomère monofonctionnel selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et au moins un monomère d'un autre type copolymérisable avec le(s)dit(s) monomère(s) monofonctionnel(s).

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que ledit monomère d'un autre type est un monomère difonctionnel choisi parmi ceux de formule (II) et (III) ci-après :

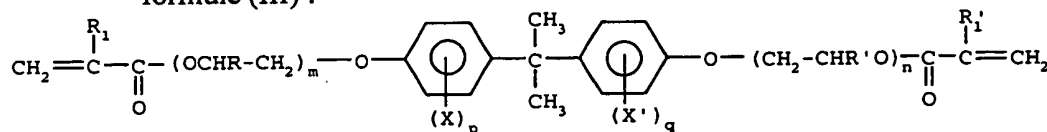
- formule (II) :



dans laquelle :

- R_1 et R'_1 , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 8 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone, un radical éther de formule $(\text{R}'-\text{O}-\text{R}'')$ dans laquelle R' et R'' , identiques ou différents, sont indépendamment un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone;

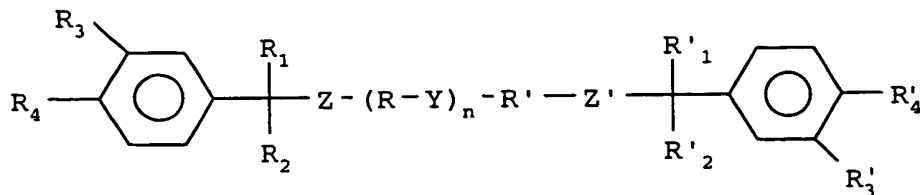
- formule (III) :



dans laquelle :

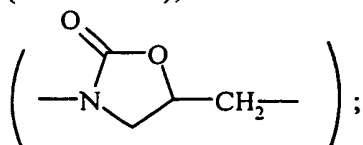
- R_1 , R'_1 , R et R' , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- m et n sont, indépendamment, des nombres entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;
- X et X' , identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;
- p et q sont, indépendamment, des nombres entiers compris entre 0 et 4 inclus.

6. Composition polymérisable selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un monomère difonctionnel de formule (IV) :

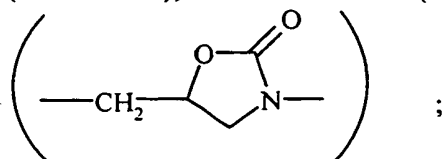


dans laquelle :

- R_1, R'_1, R_2 et R'_2 , identiques ou différents, sont indépendamment l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, avantageusement linéaire, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et correspondent de façon particulièrement avantageuse à un groupe méthyle ;
- 5 - R_3 et R_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes de carbone, et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ;
- R'_3 et R'_4 , différents, sont indépendamment l'un l'hydrogène et l'autre un radical alcényle comportant de 2 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 2 à 4 atomes
- 10 de carbone, et d'une façon particulièrement avantageuse un radical isopropényle ; avec avantageusement $R_3 = R'_3$ et $R_4 = R'_4$;
- Z représente une fonction carbamate (-NH-CO-O-), une fonction thiocarbamate (-NH-CO-S-), une fonction urée (-NH-CO-NH-) ou une fonction oxazolidone



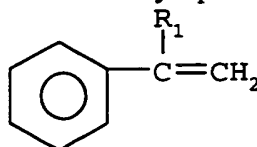
- 15 - Z', indépendamment de Z et de façon avantageuse respectivement par rapport à Z, représente une fonction carbamate (-O-CO-NH-), une fonction thiocarbamate (-S-CO-NH-), une fonction urée (-NH-CO-NH-) ou une fonction oxazolidone



- R' représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de
- 20 carbone ;
- R, identique ou différent quand $n \geq 2$, est un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 4 atomes de carbone ;
- Y, identique ou différent quand $n \geq 2$, est l'oxygène ou le soufre ;
- n est un nombre entier défini de tel sorte que le nombre total d'atomes de
- 25 carbone, contenus dans la chaîne longue située entre les deux motifs Z et Z', soit au moins égal à 18 et d'une façon avantageuse soit compris entre 18 et 112 inclus.

7. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce qu'en sus desdits monomères monofonctionnel(s) et difonctionnel(s), elle renferme :

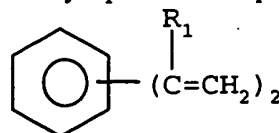
- au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :



dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

5 - au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :



dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

- au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :

10 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})-\text{COOR}'$

dans laquelle $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou phénoxy ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle éventuellement substitué ou un groupe polyoxyéthoxylé de formule $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{R}''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et

15 10 et $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ;

et/ou

- du diallylphtalate,

et/ou

- au moins un monomère acrylique présentant au moins trois fonctions

20 réactives, avantageusement choisi parmi :

+ le triacrylate de pentaérythritol,

+ le tétraacrylate de pentaérythritol,

+ le triacrylate de glycérol propoxylé,

+ le triacrylate de triméthylolpropane,

25 + le triacrylate de polyuréthane,

+ l'hexaacrylate de dipentaérythritol,

et consistant préférentiellement en le triacrylate de pentaérythritol.

8. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre une quantité efficace d'au moins un colorant photochromique conférant à ladite composition

30

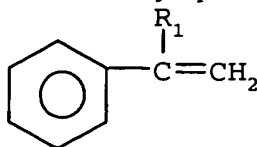
des propriétés photochromiques ; le(s)dit(s) colorant(s) étant avantageusement choisi(s) dans le groupe des spiroxazines, des spiropyranes, des chromènes, des fulgides, des fulgimides et de leurs mélanges.

- 5 9. Résine susceptible d'être obtenue par copolymérisation radicalaire d'une composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 4 à 8.

10. Article, notamment ophtalmique, constitué, en totalité ou en partie, d'une résine selon la revendication 9.

Les compositions polymérisables de l'invention et notamment celles qui renferment conjointement des monomères de formule (I) et de formule (II) et/ou (III) sont par ailleurs susceptibles de renfermer :

- au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :

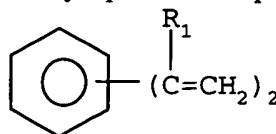


5

dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

- au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :

10

dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

- au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :

15

dans laquelle $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou phénoxy ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle éventuellement substitué ou un groupe polyoxyéthylène de formule $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{R}''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 10 et $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ;

et/ou

20

- du diallylphtalate,

et/ou

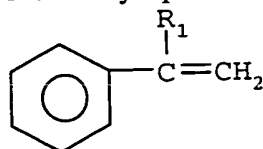
- au moins un monomère acrylique présentant au moins trois fonctions réactives, avantageusement choisi parmi :

- 25
- + le triacrylate de pentaérythritol,
 - + le tétraacrylate de pentaérythritol,
 - + le triacrylate de glycérol propoxylé,
 - + le triacrylate de triméthylolpropane,
 - + le triacrylate de polyuréthane,
 - + l'hexaacrylate de dipentaérythritol,

30

et consistant préférentiellement en le triacrylate de pentaérythritol.

- au moins un monomère monovinyle aromatique de formule (C) :

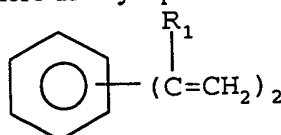


dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

5

- au moins un monomère divinyle aromatique de formule (D) :



dans laquelle $\text{R}_1 = \text{H}$ ou CH_3 ;

et/ou

- au moins un monomère (méth)acrylique de formule (E) :

10



dans laquelle $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 et R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 16 atomes de carbone, un radical benzyle ou phénoxy ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle éventuellement substitué ou un groupe polyoxyéthylène de formule $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{R}''$ dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et

15

10 et $\text{R}'' = \text{CH}_3$ ou C_2H_5 ;

et/ou

- du diallylphtalate,

et/ou

- au moins un monomère acrylique présentant au moins trois fonctions

20

réactives, avantageusement choisi parmi :

+ le triacrylate de pentaérythritol,

+ le tétraacrylate de pentaérythritol,

+ le triacrylate de glycérol propoxylé,

+ le triacrylate de triméthylolpropane,

25

+ le triacrylate de polyuréthane,

+ l'hexaacrylate de dipentaérythritol,

et consistant préférentiellement en le triacrylate de pentaérythritol.

8. Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre une quantité

30

d'au moins un colorant photochromique conférant à ladite composition